

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-308815

(P2000-308815A)

(43) 公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-71-1*(参考)
B 0 1 F 1/00		B 0 1 F 1/00	A 4 D 0 5 0
C 0 1 B 13/10		C 0 1 B 13/10	D 4 G 0 3 5
C 0 2 F 1/78		C 0 2 F 1/78	4 G 0 4 2
H 0 1 L 21/304	6 4 5	H 0 1 L 21/304	6 4 5 D
	6 4 7		6 4 7 Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-119939	(71) 出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成11年4月27日(1999.4.27)	(72) 発明者	森田 博志 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
		(72) 発明者	太田 裕 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
		(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充

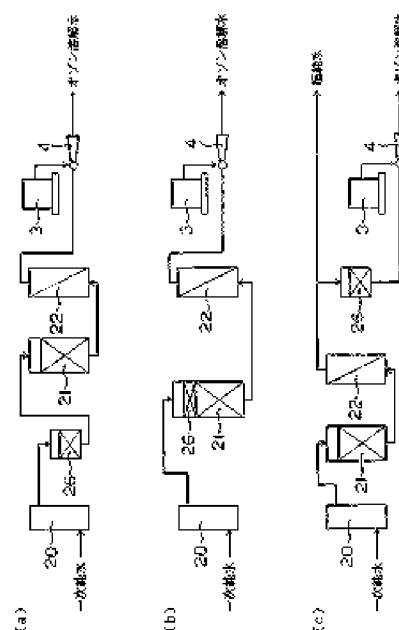
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オゾン溶解水の製造装置

(57) 【要約】

【課題】超純水製造装置において紫外線照射装置の運転条件を微妙に制御することなしに、オゾンの水中における分解速度が小さく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少ないオゾン溶解水を製造することができるオゾン溶解水の製造装置を提供する。

【解決手段】紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾン溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。



(2)

特開2000-308815

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾンを溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン溶解水の製造装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、電子材料のウェット洗浄工程などにおいて、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少ないオゾン溶解水を製造することができるオゾン溶解水の製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から異物を除去することは、製品の品質と歩留まりを確保する上で極めて重要であり、この目的のためにウェット洗浄が広く行われている。有機物汚染や金属汚染の除去には、強い酸化力を有する洗浄液の適用が有効であり、従来、硫酸と過酸化水素の混合液（SPM洗浄液）や、塩酸と過酸化水素と超純水の混合液（SC2洗浄液）などによる高温洗浄が採用されていた。近年、洗浄工程の簡略化、省資源化、室温化が求められるようになり、溶存オゾン濃度が数mg/リットル程度でありながら、極めて強い酸化力を発揮して、電子材料表面の有機物汚染や金属汚染を効果的に除去するオゾン溶解水が、ウェット洗浄に使われるようになってきた。オゾン溶解水は、溶存オゾンが分解すると、単なる高純度の水に戻る点に特長があるが、溶存オゾンは経時的に自己分解して酸素ガスとなるために、オゾン濃度の維持管理が困難であり、長距離配管による送給は困難とされていた。このために、オゾン溶解水は洗浄装置の近傍で製造され、直ちに使用されていた。これに対し、本発明者らは、先に、オゾン含有ガスと超純水とを送給配管内で混合しつつ送給することにより、オゾン濃度の低下が抑制され、長距離送給が可能となることを見だし、図1に示すオゾン溶解水の供給装置を提案した。すなわち、酸素ガス容器1と窒素ガス容器2から、無戸放電方式のオゾン発生装置3に酸素ガスと微量の窒素ガスの混合ガスを送って、オゾンと酸素ガスの混合ガスを製造し、オゾン溶解装置4において、イオン交換装置、膜装置、紫外線照射装置などを用いて製造された超純水に、エジェクター、ポンプなどを用いて送り込む。オゾンと酸素ガスの混合ガスは、超純水と混合して気液混合状態となり、オゾンが水中に溶解してオゾン溶解水が生成し、さらに気液混合状態のまま気液混合液体送給配管5の中を流れる。水中に溶解したオゾンは、自己分解により酸素ガスとなるが、自己分

解によるオゾンの減少分は、気相中のオゾンが水相中に溶解することにより補われるので、水中のオゾン濃度をほぼ一定に保つことができる。オゾン溶解水は、分岐管6から取り出され、気液分離されたのちユースポイント7で消費される。分岐管から取り出されなかった余剰のオゾン溶解水は、気液分離装置8に導き、気相と水相に分離する。次いで、オゾン分解装置9及び9'において水相及び気相中のオゾンを分解したのち、気相は排ガスとして大気開放し、水相は排水として回収し、必要な処理を行って再利用する。このオゾン溶解水の供給装置によれば、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の変動が少なく、ユースポイントにはほぼ一定した濃度のオゾン溶解水を供給することができる。しかし、この装置は、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解による減少を気相中のオゾンの溶解により補うために、過剰のオゾンが必要である。このために、オゾン溶解水中におけるオゾンの分解が少なく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少ないオゾン溶解水が求められるようになった。本発明者らは、先に、超純水製造装置において過剰量の紫外線照射を受けた超純水にオゾンを溶解すると、得られるオゾン溶解水中におけるオゾンの分解速度が大きく、紫外線照射装置における紫外線照射量を必要最小限に制御することにより、オゾンの分解が抑制され、送給中のオゾン濃度の低下が少ない安定なオゾン溶解水を製造し得ることを見出した。さらに、紫外線照射装置の上流側又は下流側において水中の有機体炭素（TOC）をモニタリングし、TOCの濃度に基づいて紫外線照射量が必要最小限となるように制御する機構を有するオゾン溶解水の製造装置を完成した。このオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、オゾンの分解速度の小さい安定なオゾン溶解水を得ることが可能となったが、水中のTOCの濃度から迅速に紫外線照射装置の運転条件を調整する制御系は複雑であり、また、既設の超純水製造装置には適用しにくいという問題点もあった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超純水製造装置において紫外線照射装置の運転条件を微妙に制御することなしに、オゾンの水中における分解速度が小さく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少ないオゾン溶解水を製造することができるオゾン溶解水の製造装置を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、紫外線照射装置とオゾン溶解装置の間に酸化還元触媒を充填した反応部を設け、紫外線照射を受けた水を酸化還元触媒と接触させることにより、水中に溶解されたオゾンの分解が抑制され、送給中のオゾン濃度の低下が少ない安定なオゾン

(3)

特開2000-308815

3

溶解水を製造し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、  
 (1)紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾンを溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2)酸化還元触媒が、パラジウム担持イオン交換樹脂である第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、及び(3)酸化還元触媒が、脱イオン用のイオン交換樹脂と同じ塔内に充填されてなる第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のオゾン溶解水の製造装置は、紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾンを溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した反応部を設けてなるものである。超純水製造装置は、種々の分離装置を、適当な順序で組み合わせて構成されている。図2は、超純水製造システムの一例の工程系統図である。本システムにおいては、前処理システム10、一次純水システム11及びサブシステム12を経由して製造された超純水が、半導体工場13において使用され、余剰の超純水は回収システム14で処理されたのち、一次純水システムに返送される。前処理システムは、原水より、懸濁物質、溶存物質などを粗取りするシステムであり、通常、凝集分離装置、ろ過装置、膜ろ過装置、生物処理装置、吸着装置、イオン交換装置などの単位装置が適宜使用される。図2のシステムにおいては、凝集装置15と二層ろ過装置16が設けられている。一次純水システムは、前処理を終えた水から、主として溶存塩類を除去するシステムである。水中の塩類を除去する脱塩装置としては、2床3塔式純水装置、4床5塔式純水装置、混床式純水装置、電気再生式連続脱塩装置などのイオン交換純水装置や、逆浸透膜、2段逆浸透膜、3段逆浸透膜などの逆浸透膜脱塩装置などが代表的なものである。また、溶存気体を除去するための脱気装置として、炭酸ガスを除去する脱炭酸装置や、溶存酸素ガス(DO)を除去する脱酸素装置などが配置される。脱気装置としては、加熱脱気装置、真空脱気装置、膜脱気装置、触媒脱酸素装置などが用いられる。さらに、殺菌やTOCの一部を酸化分解するために、紫外線照射装置が配置される場合もある。図2のシステムにおいては、逆浸透膜装置17、脱気装置18及びイオン交換装置19が設けられている。

【0006】サブシステムは、二次純水システムとも呼ばれるものであり、一次純水システムで得られた純水の

4

水質をさらに向上して超純水とするために、残留している塩類、TOC、微粒子、菌などを徹底して除去する。サブシステムでは、TOCの酸化分解のための紫外線照射装置、イオン交換装置や、精密ろ過膜、限外ろ過膜、逆浸透膜などの膜分離装置などが設けられる。図2のシステムにおいては、紫外線照射装置20、混床式イオン交換装置21及び限外ろ過装置22が設けられている。サブシステムで製造された超純水は、必要に応じて、適当なガスが溶解され、あるいは、適当な薬剤が添加されて洗浄水が調製され、半導体工場などで電子材料の洗浄などに使用される。回収システムは、工場において使用されなかった余剰の洗浄水から、溶存ガスや薬剤を除去したのち一次純水システムに返送するものであり、図2のシステムにおいては、活性炭吸着装置23、イオン交換装置24及び紫外線照射装置25が設けられている。溶存する物質の酸化分解を促進するために、紫外線照射装置に過酸化水素などを添加する場合もある。超純水製造装置において、紫外線照射装置は、一次純水システムに設けられる場合もあるが、サブシステムに配置される場合が多い。純水に紫外線を照射することにより、TOCを酸化分解して、炭酸ガス又は低分子量の有機酸とし、アニオン交換樹脂により吸着除去する。

【0007】図3(a)は、本発明のオゾン溶解水の製造装置の一態様の工程系統図である。本態様においては、一次純水は、紫外線照射装置20において紫外線照射を受けたのち、酸化還元触媒26を充填した塔に導かれ、さらに混床式イオン交換装置21及び限外ろ過装置22を経由して超純水となる。超純水には、オゾン発生装置3において製造されたオゾン含有ガスが、オゾン溶解装置4において溶解され、オゾン溶解水が製造される。図3(b)は、本発明のオゾン溶解水の製造装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、混床式イオン交換樹脂装置21内のイオン交換樹脂の上部に酸化還元触媒26が充填されている。一次純水は、紫外線照射装置20において紫外線照射を受けたのち、混床式イオン交換装置21に導かれ、酸化還元触媒と接触し、次いでイオン交換処理され、さらに限外ろ過装置22を経由して超純水となる。超純水には、オゾン発生装置3において製造されたオゾン含有ガスが、オゾン溶解装置4において溶解され、オゾン溶解水が製造される。図3(c)は、本発明のオゾン溶解水の製造装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、製造された超純水の一部がオゾン溶解水用に分岐され、酸化還元触媒と接触したのち、オゾンが溶解される。一次純水は、紫外線照射装置20において紫外線照射を受け、さらに混床式イオン交換装置21及び限外ろ過装置22を経由して超純水となる。超純水は、一部が分岐され、酸化還元触媒26を充填した塔に通水されたのち、オゾン発生装置3において製造されたオゾン含有ガスが、オゾン溶解装置4において溶解され、オゾン溶解水が製造される。

(4)

特開2000-308815

5

6

【0008】これらの態様の中で、酸化還元触媒が陽イオン用のイオン交換樹脂と同じ塔内に充填されている図3(b)に示す態様は、現存するオゾン溶解水の製造装置を改造する必要が全くないので、特に好適に実施することができる。なお、酸化還元触媒を陽イオン用のイオン交換樹脂と同じ塔内に充填する場合、酸化還元触媒は、図3(b)に示すようにイオン交換樹脂の最上層に充填することができ、あるいは、イオン交換樹脂の最下層に充填することもでき、アニオン交換樹脂又はカチオン交換樹脂と混合状態とすることもできる。酸化還元樹脂を充填した反応部の後段に限外ろ過膜を備えた図3(a)及び図3(b)に示す態様の装置は、酸化還元触媒から微粒子が発生した場合にも、微粒子を捕捉して除去することができる。製造する超純水のうちの一部分のみを分岐させてオゾン溶解水とする場合は、分岐点とオゾン溶解装置の間に酸化還元触媒を充填した反応部を設置する図3(c)に示す態様の装置とすることにより、酸化還元触媒を充填した反応部に通水する水量が減り、酸化還元触媒の使用量を低減することができる。本発明装置において使用する酸化還元触媒に特に制限はなく、例えば、白金触媒、銀触媒、パラジウム触媒などを挙げることができる。これらの中で、パラジウム触媒を特に好適に使用することができる。パラジウム触媒は、金属パラジウム、酸化パラジウム、水素化パラジウムなどのほかに、イオン交換樹脂、アルミナ、活性炭、ゼオライトなどの担体にパラジウムを担持させた触媒を用いることができる。パラジウム触媒の形状に特に制限はなく、例えば、粉末状、粒状、ペレット状など、いずれの形状でも使用することができる。粉末状の触媒は、反応槽を設けて反応槽に適当量を添加することができ、あるいは、反応塔などに充填して流動床として通水処理することもできる。粒状又はペレット状の触媒は、反応塔などに充填し、連続的に通水処理することができる。パラジウム担持触媒の場合、パラジウムの担持量は0.1～10重量%であることが好ましい。パラジウム担持触媒の中で、アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させた触媒は、少ないパラジウムの担持量で優れた効果を発揮するので、特に好適に使用することができる。アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させた触媒は、アニオン交換樹脂を反応塔に充填し、塩化パラジウムの酸性溶液を通水することにより調製することができる。さらに、この反応塔にホルマリンなどの還元剤を加えて還元することにより、金属パラジウムを担持した触媒とすることができる。

【0009】本発明装置に用いるオゾン溶解装置に特に制限はなく、例えば、フッ素樹脂製のガス溶解膜モジュール、エジェクター、ポンプ吸引装置、バブリング装置などを挙げることができる。オゾン溶解水を送給配管を通じて長距離の送給を行う場合は、これらの中で、オゾン溶解水をオゾン含有ガスとの気液混合状態で送給することができるエジェクターやポンプ吸引を利用したオゾ

ン溶解装置が好ましい。使用するオゾン含有ガスに特に制限はなく、例えば、水を電解して得られるオゾンと酸素ガスの混合ガス、酸素ガスを原料として無声放電や表面放電などにより得られるオゾンと酸素ガスの混合ガスなどを挙げることができる。紫外線照射装置を備えた超純水製造装置で製造された超純水に、オゾンを溶解してオゾン溶解水を製造すると、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解速度が大きく、オゾン濃度が急速に低下する場合がある。この原因を究明すると、紫外線照射量が過大になったとき、オゾンの自己分解速度が大きくなることが判明した。TOCの分解に対して過剰量の紫外線が照射されると、紫外線がTOCの分解のほかに水分子にも作用して、OHラジカルとHラジカルが生成し、これらのラジカルは再結合してふたたび水分子となるが、その中間のラジカル状態がある程度継続され、これに起因してオゾンの分解が促進されるものと推定される。超純水製造においては、生産される超純水の水質目標値を設定するが、通常、水質目標値の一つとしてTOCがある。目標値のTOCを得るために、一次純水中に残存する有機物の濃度が変動することを考慮した上で、予想される最大のTOC濃度にも対応できるように、紫外線照射量を過剰に設定することが工程管理の上で好都合である。一次純水のTOCの変動に応じて紫外線照射量を調整することにより、過剰量の紫外線照射を避ける手段もあるが、設備と工程管理が複雑になるおそれがある。本発明装置を用いて紫外線照射後の水を酸化還元触媒と接触させることにより、水中に溶解したオゾンの分解が抑制されるので、一次純水中のTOCを十分に低下させることができるように常に過剰量の紫外線照射を行うことができ、既存のオゾン溶解水の製造装置を大きく改造することなく、オゾン溶解水の安定性を向上することができる。本発明装置により、オゾン溶解水の安定性を向上することができる機構は明らかでないが、酸化還元触媒と接触することにより、過剰の紫外線照射により水中に発生したOHラジカルとHラジカル又はこれらが水分子に還元する中間のラジカル状物質が、速やかに水分子となって消滅するためと推定される。

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

比較例1

従来より、紫外線照射装置、混床式イオン交換樹脂塔及び限外ろ過装置を備えたサブシステムを用いて、TOC濃度 $2.0\mu\text{g}/\text{リットル}$ の一次純水 $10\text{m}^3/\text{h}$ を処理して、TOC濃度 $0.5\mu\text{g}/\text{リットル}$ の超純水を得ていた。紫外線照射装置〔日本フォトサイエンス(株)、AUV-4800TC〕は、紫外線ランプ24本を備えたもので、全消費電力4kWである。また、混床式イオン交換樹脂塔は、強塩基性アニオン交換樹脂〔ダウエック

(5)

特開2000-308815

7

ス(株)、550A]65リットルと強酸性カチオン交換樹脂[ダウエックス(株)、650C]35リットルを充填したものである。この超純水のうち1m<sup>3</sup>/hをオゾン溶解水用に分岐し、酸素ガスの無声放電方式で製造したオゾン濃度160g/m<sup>3</sup>のオゾン含有ガス125リットル/h、すなわちオゾンとして20g/hをエジェクターを介して供給し、オゾン溶解水を製造した。エジェクターから50mの離れた位置でオゾン溶解水供給配管からオゾン溶解水をサンプリングし、そのオゾン濃度を測定したところ5mg/リットルであった。

#### 実施例1

混床式イオン交換樹脂塔の最上部に、パラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂5リットル、すなわち、層高としてイオン交換樹脂の5%分を積んだ以外は、比較例1と同じ操作を行った。得られた超純水のTOC濃度は0.5μg/リットルで、比較例1と同じであった。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、9mg/リットルであった。

#### 実施例2

超純水をオゾン溶解水用に1m<sup>3</sup>/h分岐した分岐点の下流側に、触媒充填塔を設置し、実施例1と同じパラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂1リットルを充填して超純水を通水した以外は、比較例1と同じ操作を行った。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、10mg/リットルであった。比較例1及び実施例1～2の結果から、紫外線照射装置とオゾン溶解装置の間に、パラジウム担持アニオン交換樹脂を充填した反応部を設け、超純水をパラジウム担持アニオン交換樹脂と接触させることにより、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン溶解水中におけるオゾンの分解が抑制され、オゾンの残存率が高まることが分かる。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明のオゾン溶解水の製造装置によれば、紫外線照射装置の紫外線照射量の調整のような複雑な制御を行うことなく、超純水を酸化還元触媒と接触させるという簡単な操作により、超純水に溶解したオゾンの分解を抑制してオゾン溶解水の長距離送給を可能と

8

し、オゾン溶解水の製造に必要なオゾンの量を節減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、オゾン水をオゾン含有ガスとの気液混合状態で送給するオゾン水供給装置の工程系統図である。

【図2】図2は、超純水製造システムの一例の工程系統図である。

【図3】図3は、本発明のオゾン水製造装置の工程系統図である。

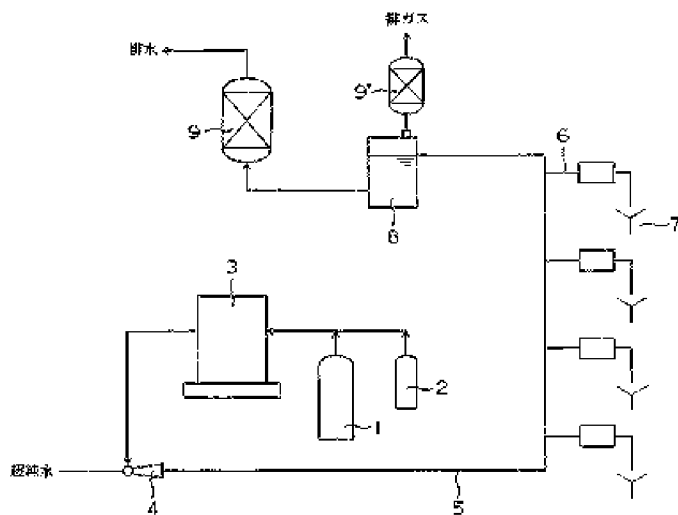
#### 【符号の説明】

- 1 酸素ガス容器
- 2 窒素ガス容器
- 3 オゾン発生装置
- 4 オゾン溶解装置
- 5 気液混合流体送給配管
- 6 分岐管
- 7 ユースポイント
- 8 気液分離装置
- 9 オゾン分解装置
- 9' オゾン分解装置
- 10 前処理システム
- 11 一次純水システム
- 12 サブシステム
- 13 半導体工場
- 14 回収システム
- 15 凝集装置
- 16 二層ろ過装置
- 17 逆浸透膜装置
- 18 脱気装置
- 19 イオン交換装置
- 20 紫外線照射装置
- 21 混床式イオン交換装置
- 22 限外ろ過装置
- 23 活性炭吸着装置
- 24 イオン交換装置
- 25 紫外線照射装置
- 26 酸化還元触媒

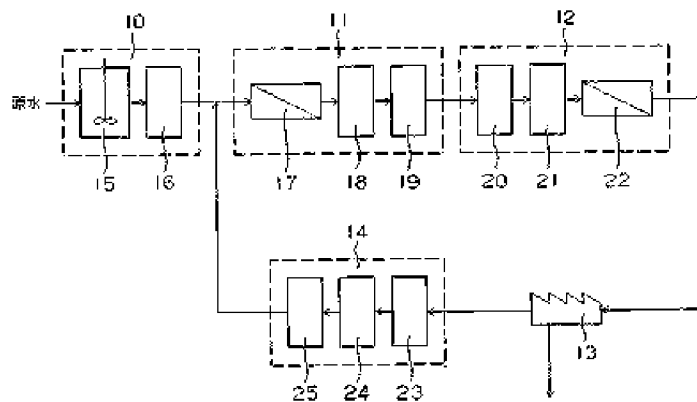
(5)

特開2000-308815

【 図 1 】



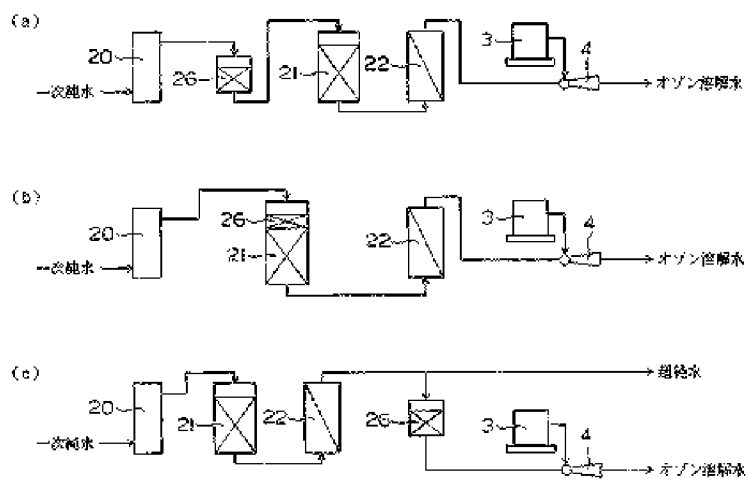
【例 2】



(7)

特開2000-308815

【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 水庭 哲夫  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72)発明者 塚本 和巳  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D050 AA01 AA05 BB02 BC04 BC06  
BC09 BD03 BD04 BD06 CA03  
CA08 CA09 CA15  
4G035 AA01 AE05 AE19  
4G042 CA03 CE01